

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105609

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl. C22C 45/10
B22D 11/06
C22C 1/02
C22C 16/00
C22F 1/18
F17C 11/00
// C01B 3/00
C22F 1/00
H01M 4/38

(21)Application number : 2000-
292631(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &
TECHNOLOGY CORP
ARATA YOSHIKI

(22)Date of filing : 26.09.2000

(72)Inventor : INOUE AKIHISA
KIMURA HISAMICHI
ARATA YOSHIKI

(54) HIGH HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen-occluding-metal-nanoparticle-dispersed hydrogen storage alloy having fine structure and capable of occluding hydrogen more effectively and also to provide its manufacturing method.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy can be obtained by applying heat treatment to an amorphous alloy having a composition in atomic percentages represented by the compositional formula: $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$ (wherein, $15 \leq a \leq 40$ and $0 \leq b \leq 10$ are satisfied; and M is at least one element among Pt, Au, Fe, Co and Ni) in the air or in an oxygen atmosphere and has a structure in which Pd or Pd compound or both of them are dispersed in the form of superfine particles in a ZrO_2 matrix. The alloy has an amount of hydrogen occlusion of ≥ 2.5 wt.% based on Pd weight. The alloy is suitable for use as a hydrogen occlusion/transportation medium. The alloy can be manufactured by rapidly solidifying a melt of master alloy prepared by melting at ≥ 104 K/s cooling rate, applying oxidizing heat treatment to the resultant rapidly solidified amorphous alloy at $250-350^\circ$ C in the air or in an oxygen atmosphere to selectively oxidize Zr as an alloying element, and dispersing Pd as a hydrogen-occluding metal or Pd compound in the form of superfine particles of nanoparticle size in ZrO_2 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

E051F18
R1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-105609

(P2002-105609A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 2 2 C 45/10		C 2 2 C 45/10	3 E 0 7 2
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B 2 2 D 11/06	3 6 0 A 4 E 0 0 4
			3 6 0 B 4 G 0 4 0
C 2 2 C 1/02	5 0 1	C 2 2 C 1/02	5 0 1 E 4 G 1 4 0
	5 0 3		5 0 3 E 5 H 0 5 0
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-292631(P2000-292631)

(22)出願日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 593002632

荒田 吉明

兵庫県神戸市東灘区御影町郡家字庄の元
247

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住
宅11-806

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高水素吸蔵合金とその製造方法

(57)【要約】

【課題】より効率的に水素を吸蔵する微細組織を有する水素吸蔵金属ナノ微細粒子分散型水素吸蔵合金およびその製造方法の提供。

【構成】 原子%による組成が、組成式： $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$ (式中、 $15 \leq a \leq 40$ 、 $0 \leq b \leq 10$ を満足する。Mは、Pt、Au、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一種)により表わされる非晶質合金を大気中または酸素雰囲気中で熱処理することによって得られる、PdまたはPd化合物、あるいはその両方が超微細粒子の形で ZrO_2 母相中に分散していることを特徴とする水素吸蔵合金。この合金は、水素吸蔵量がPd重量比2.5重量%以上を示す。この合金は、水素貯蔵・輸送媒体として適する。溶製により作製した母合金の溶湯を、 $10^4 K/s$ 以上の冷却速度において急冷凝固した非晶質合金を作製後、大気中または酸素雰囲気中で $250 \sim 350^\circ C$ で酸化熱処理を施し、合金元素Zrを選択酸化させ、 ZrO_2 中に水素吸蔵金属PdまたはPd化合物をナノ粒径の超微細粒子として分散させることによって製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原子%による組成が、組成式： $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$ （式中、 $15 \leq a \leq 40$ 、 $0 \leq b \leq 10$ を満足する。Mは、Pt、Au、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一種）により表わされる非晶質合金を大気中または酸素雰囲気中で熱処理することによって得られる、PdまたはPd化合物、あるいはその両方が超微細粒子の形で ZrO_2 母相中に分散していることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 2】 水素吸蔵量がPd重量比2.5重量%以上を示すことを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金。

【請求項 3】 請求項1または2記載の水素吸蔵合金を水素貯蔵・輸送媒体として用いることを特徴とする水素貯蔵・輸送容器。

【請求項 4】 溶製により作製した母合金の溶湯を、 $10^4 K/s$ 以上の冷却速度において急冷凝固した非晶質合金を作製後、大気中または酸素雰囲気中で $250 \sim 350^\circ C$ で酸化熱処理を施し、合金元素Zrを選択酸化させ、 ZrO_2 中に水素吸蔵金属PdまたはPd化合物をナノ粒径の超微細粒子として分散させることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非晶質Zr-Pd合金またはこれにPt、Au、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一種を添加した合金を前駆体とした、水素吸蔵金属ナノ微細粒子分散型水素吸蔵合金およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、水素吸放出特性に優れた水素貯蔵容器として使用可能な前記の水素吸蔵合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金には、Mm（ミッシュメタル）-Ni系、Ti-V系など種々の合金が知られている。特に、Mm-Ni系およびTi-V系は、電池の電極材や水素貯蔵用として使用されている。しかし、従来の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵量が少ないため、電池の電極材においては電池の容量不足を生じ、水素貯蔵用としては大型の製品になってしまう問題があった。

【0003】一方、水素吸蔵量を増加させる方策として、新合金の探索の他に、例えば、メカニカルアロイングや液体急冷凝固法による合金組織の超微細化・非晶質化など、水素吸蔵合金の作製プロセスの開発、材料中の微細組織の制御が試みられている。

【0004】例えば、合金系は公知のMg-Ni系であるが、メカニカルアロイングにより合金を非晶質にすることにより、室温でも水素の吸放出が可能な非晶質Mg-Ni系水素吸蔵合金が開発され、例えば、特開平11-61313号公報、特開平11-269572号公報に開示されている。また、Pd金属微粒子のみからなる水

素吸蔵金属体も知られている（特開平4-311542号公報）。しかしながら、一方では、非晶質水素吸蔵合金の大半はプラトーを有さず、実用化にはさらなるブレイクスルーが必要であることが指摘されている。

【0005】さらに、メカニカルアロイングやメカニカルグライディングによる製造方法では、長時間の混合・合金化を行わなければ製品化に至らず、生産性に乏しいという問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】水素吸蔵金属・合金をメカニカルアロイングやメカニカルグライディングによって微細粒多結晶組織とし、水素吸蔵特性の改善が試みられている。本発明者らは、これらの状況を鑑み、より効率的に水素を吸蔵する微細組織を有する水素吸蔵金属ナノ微細粒子分散型水素吸蔵合金およびその製造方法を提供することを目的として、鋭意検討を行った。

【0007】

【課題を解決するための手段】その結果、Zr-Pd合金を作製し、その組成を限定するとともに、合金を酸化させることによって合金中のZrが選択酸化し、その酸化物 ZrO_2 （ジルコニア）中に非晶質状態から凝集・生成した水素吸蔵金属Pdの超微細ナノ粒子が分散した微細構造を有する材料を得た。さらに、この材料の水素吸蔵量は、材料中に含まれるPdの重量と向量のPdの水素吸蔵量（文献値）を大きく上回り、Pd重量比2.5重量%以上を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の第1の発明は、原子%による組成が、組成式： $Zr_{100-a-b}Pd_aM_b$ （式中、 $15 \leq a \leq 40$ 、 $0 \leq b \leq 10$ を満足する）により表わされる急冷凝固非晶質合金を出発材とし、これを熱処理することによって得られる、Pd、M金属およびそれらの化合物群が超微細粒子の形で ZrO_2 母相中に分散することを特徴とする水素吸蔵合金である。

【0009】さらに、本発明の第2の発明は、本材料に含まれると同量のPdに比し、約3倍の水素吸蔵効率を示す微細構造を有する水素吸蔵材料である。

【0010】また、本発明の第3の発明は、溶製により作製した母合金の溶湯を、 $10^4 K/s$ 以上の冷却速度において急冷凝固して非晶質合金を作製し、出発材とすることを特徴とする、上記の水素吸蔵金属ナノ粒子分散型水素吸蔵合金の製造方法である。

【0011】さらに、本発明の第4の発明は、上記の非晶質出発材を高温に加熱することによって、出発材中の特定の元素（Zr）を選択酸化させ、その酸化物（ ZrO_2 ：ジルコニア）中に非晶質状態から凝集・生成した水素吸蔵金属（Pd）の超微細ナノ粒子が分散した微細構造を有する上記の水素吸蔵金属ナノ粒子分散型水素吸蔵合金の製造方法である。

【0012】本発明の第1の発明において、Pd（原子

% a) は 15 原子%以上 40 原子%以下である。Pd が 15 原子%未満または 40 原子%以上であると、水素吸蔵放出量が低下し、実用に供することが出来ない。また、吸収能の高い Pd に元素 M を添加することにより、さらに放出能の改善を行う。Pd と M の元素の総和 (原子% a + b) は、15 原子%未満または 50 原子%を超えると、急冷凝固法によって作製した出発材が非晶質とならず、また、Pd 量の最適範囲を外れることによる微細組織の変化により、水素吸蔵放出量が低下し、実用に供せなくなる。

【0013】本発明においては、急冷凝固法によって出発材を作製することにより、材料中に偏析の無い状態の非晶質組織が得られる。この出発材を酸化させ、一方の元素 (Zr) を優先的に選択酸化させることによって、非晶質状態の Pd 元素が凝集し、偏析の無い清浄な異相界面を有する Pd および Pd 化合物ナノ粒径微細粒子が生成、母相中に分散する。従って、出発材が結晶性を示すことは好ましいことではない。

【0014】さらに、本発明の $ZrO_2 + Pd$ ナノ超微細粒子分散型水素吸蔵合金は、主に Pd が水素吸蔵に寄与し、Pd 重量比水素吸蔵量は 2.5 重量%以上であり、好ましくは 3 重量%以上の水素吸蔵量である。本発明の材料では ZrO_2 母相は本質的に水素吸蔵特性を持たないため、 ZrO_2 の重量分を差し引いて材料中の Pd 重量分のみで水素吸蔵量を評価した値が、Pd 重量比水素吸蔵量である。

【0015】本発明において、非晶質 Zr-Pd 系合金出発材は、その製造方法は限定されないが、単ロール法、双ロール法、ガスアトマイズ法および融液抽出法などの液体急冷凝固法により $10^4 K/s$ 以上の速度により急冷凝固して作製することが好ましい。

【0016】次に本発明の第 1 の発明に係わる水素吸蔵金属ナノ超微細粒子分散型水素吸蔵合金を作製する方法について説明する。最初に、目的の合金組成になるように母合金を溶製する。溶製時は、アルゴン等の不活性雰囲気気を充填したアーク溶解炉中で行うことが望ましい。次に、作製した母合金を、再度溶解した後、その溶湯を $10^4 K/s$ 以上の冷却速度によって急速凝固合金を作製する。

【0017】このような $10^4 K/s$ 以上の冷却速度で急速に凝固させる方法は、従来公知の単ロール法、双ロール法、ガスアトマイズ法および回転液中噴霧法などの種々の液体急冷凝固法を用いることが出来る。本発明においては、冷却速度の操作が比較的容易な単ロール法を用いることが好ましい。 $10^4 K/s$ より遅いと非晶質の形成が困難である。

【0018】さらに、上記の方法で作製した箔、粉末、線などの形状の非晶質出発材を $250 \sim 350^\circ C$ 程度でおよそ 24 時間、大気中あるいは酸素雰囲気中で酸化させる。加熱方法は特に限定されないが、生産性に優れる種々の方法を用いることが出来る。ただし、材料中の Zr のみを選択酸化させ、Pd 等他の著しい酸化を抑えるため、 $400^\circ C$ 以上の高温への加熱は望ましくない。 $250^\circ C$ 未満では Zr の十分な酸化が得られないため、望ましくない。

【0019】

【実施例】次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1、および比較例 1、2

表 1 に示す各種組成を有する合金を、アルゴン雰囲気中でアーク溶解炉を用いて溶製し母合金を作製した後、単ロール法により偏平状の急冷凝固薄帯を作製した。単ロール法においては、石英製ノズルを用いて、アルゴン雰囲気下で熔融した後、孔径 0.3 mm の石英製ノズルを用い、 4000 rpm で回転している直径 20 cm の銅ロール上に 0.3 kg/cm^2 で噴出し、急速凝固させて幅 1 mm、厚さ $20 \mu m$ の非晶質合金を作製した。次に、非晶質合金を $280 \sim 350^\circ C$ でおよそ 24 時間、大気中あるいは酸素雰囲気中で酸化させ、得られた合金を $30 \mu m$ 程度の大きさに粉碎した後、 $50^\circ C$ 、 $150^\circ C$ の温度下で水素吸蔵量の測定を行った。測定には鈴木商館製のジーベルツ型 PCT 特性測定装置を用いて 5 MPa までの水素加圧測定を行った。また、水素吸蔵を行う前に、結晶相の析出の有無を判断するため、X 線回折法による相の同定を行った。

【0020】

【表 1】

	出発材の組成 (at. %)	水素吸蔵特性 測定温度 (°C)	材料全体の 水素吸蔵量(w t. %)	Pd重量比 水素吸蔵量(w t. %)* ¹	Pd重量比 水素放出量 (wt. %)* ²	出発材の相
実施例1	Zr65Pd35	150	0.71	2.19	0.54	非晶質
実施例2	Zr65Pd35	50	0.84	2.58	1.33	非晶質
実施例3	Zr65Pd30Ni5	150	0.71	2.30	1.21	非晶質
実施例4	Zr65Pd30Ni5	50	0.78	2.51	1.57	非晶質
比較例1	Zr50Pd50	150	0.45	0.96	0.32	結晶質
比較例2	Zr50Pd50	50	0.59	1.26	0.61	結晶質
比較例3	Zr70Au30	150	0.04	0.09	0.09	非晶質
比較例4	Pd(文献値)	150	0.65	0.65	0.65	結晶質
比較例5	Pd(文献値)	50	0.69	0.69	0.69	結晶質

*1)実施例3, 4は Pd+Ni 重量比で換算した Pd+Ni 重量比水素吸蔵量、また比較例3は同様に Au 重量比で換算した Au 重量比水素吸蔵量を記した。

*2)使用した装置の最大平衡水素圧約 4.5MPa での最大水素吸蔵量と水素放出後の残留水素吸蔵量の差として求めた。

【0021】表1により明らかなように、実施例1、2の非晶質Zr-Pd合金および実施例3、4の非晶質Zr-Pd-Ni合金を出発材とした場合は、材料全体の水素吸蔵量が0.7wt. %以上であるのに対して、本発明の合金の組成範囲から逸脱している比較例1～3の出発材（比較例1、2は出発材の非晶質形成範囲を超えるPdを含み、比較例3はPdの代わりに水素吸蔵能力を持たないAuで置換した）では、水素吸蔵量が実施例1～4よりも劣っている。

【0022】本発明の材料では、ZrO₂母相は本質的に水素吸蔵特性を持たないため、ZrO₂の重量分を差し引いて材料中のPd重量分のみで水素吸蔵量を評価した値が、Pd重量比水素吸蔵量である。この値を表1から比較すると、Pd重量比水素吸蔵量は実施例1、2では2wt. %以上を示す一方、比較例1～3は1.5wt. %に満たない。比較例4、5に示すPd単体の水素吸蔵量（文献値）と比較しても、実施例1、2は3～4倍の吸収効率を示しており、本発明の方法によって作製した水素吸蔵合金ナノ粒子分散型微細組織が、合金の本来有している水素吸蔵能を飛躍的に高めていることが理解される。

【0023】さらに、Zr、Pdの他に第三元素としてNiを添加した実施例3、4では、水素吸蔵量は実施例1、2とほぼ同程度であるが、水素放出量は各温度でそれぞれ実施例1、2よりも勝っており、水素放出能の比較的高

い第三元素を添加することによって、より実用性の高い水素吸蔵合金を作製することが可能であることが確認された。

【0024】図1に本発明の材料の組織観察図を示す。図1のaは、ZrO₂母相中に分散しているナノPd粒子の透過電子顕微鏡明視野像、図1のbは、電子回折像、図1のcは、ナノPd粒子の回折リングから得た暗視野像である。ZrO₂母相中にPd微細粒子が析出している状態が透過型電子顕微鏡を用いた観察によって確認された。

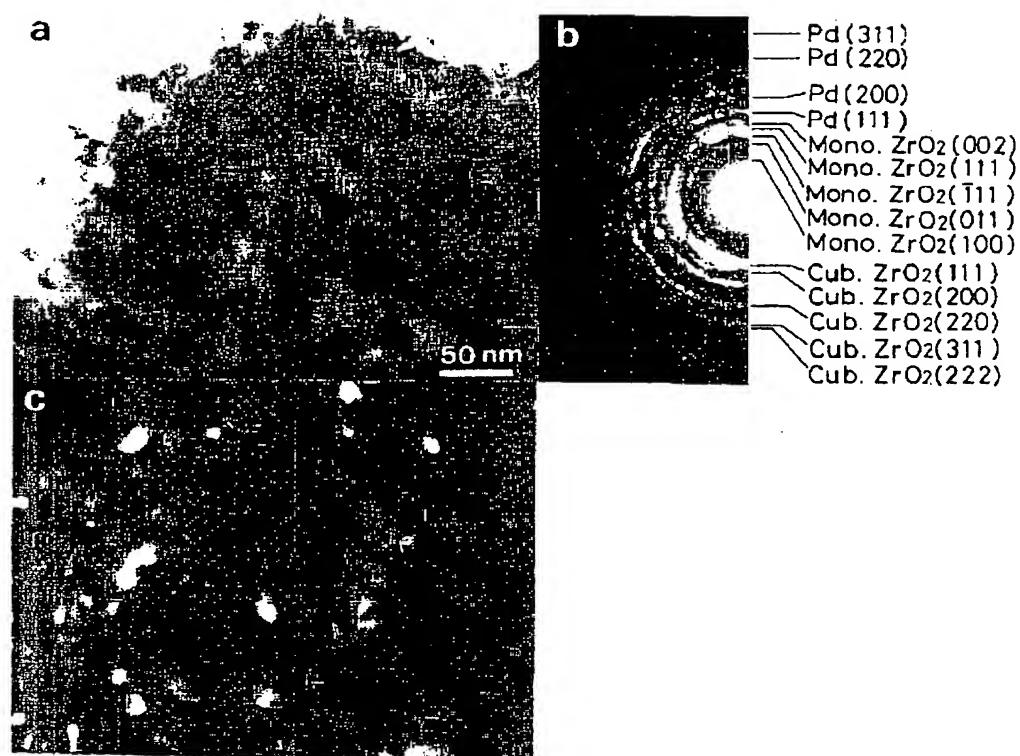
【0025】

【発明の効果】本発明の非晶質Zr-Pd-M（M=Pt, Au, Fe, Co, Ni）合金を前駆体とした水素吸蔵合金は、水素吸蔵放出効率に優れ、水素吸蔵合金として種々の分野、特に定置型水素貯蔵設備への適用に好適であり、また、水素を効率良く取り込む材料の組織設計の指針となるものである。また、従来のメカニカルアロイング法によらず、連続生産が可能な単ロール法を用いて非晶質Zr-Pd-M（M=Pt, Au, Fe, Co, Ni）合金前駆体を作製し、それを酸化させる簡便な方法によって、高効率の水素吸蔵合金を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1の合金の組織を透過型電子顕微鏡像で示す図面代用写真である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 2 2 C 16/00

C 2 2 C 16/00

C 2 2 F 1/18

C 2 2 F 1/18

E

F 1 7 C 11/00

F 1 7 C 11/00

C

// C 0 1 B 3/00

C 0 1 B 3/00

B

C 2 2 F 1/00

C 2 2 F 1/00

B

6 0 1

6 0 1

6 0 8

6 0 8

6 6 1

6 6 1 C

6 9 2

6 9 2 A

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A

(72) 発明者 木村 久道

F ターム (参考) 3E072 EA10

宮城県亘理郡亘理町荒浜字藤平橋44

4E004 DB01 DB02 TA06 TB02

(72) 発明者 荒田 吉明

4G040 AA01 AA36 AA43 AA44

兵庫県神戸市東灘区御影町庄の元247

4G140 AA01 AA36 AA43 AA44

5H050 AA08 AA19 BA14 CB16 CB18

FA20 GA02 HA01 HA02 HA14

HA20

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**